

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000306608
 PUBLICATION DATE : 02-11-00

cited in the European Search
 Report of EP03 76 8201.0
 Your Ref.: FOS-18961541/4411

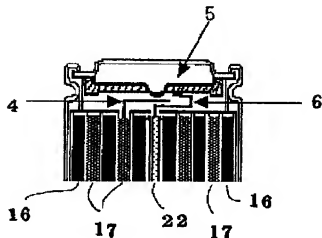
APPLICATION DATE : 23-04-99
 APPLICATION NUMBER : 11116692

APPLICANT : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
 CORP;

INVENTOR : SANO MITSURU;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : LITHIUM ION SECONDARY BATTERY
 HAVING THREE ELECTRODES



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery for eliminating irreversible capacity by using a positive electrode having no lithium source.

SOLUTION: This lithium ion secondary battery has three electrodes of a positive electrode 17, a negative electrode 16 and a lithium pole 22 preincluding lithium, and has an insulating/connecting function between the respective electrodes. The lithium pole 22 is preconnected to the negative electrode 16 before sealing to move a lithium ion to the negative electrode 16 from the lithium pole 22.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-306608

(P2000-306608A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-116892

(22) 出願日 平成11年4月23日 (1999.4.23)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 佐野 充

愛知県名古屋市長区平和が丘1-70, 9
-102

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

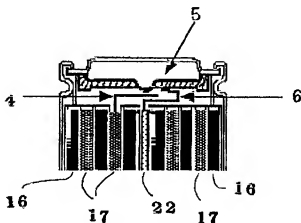
Fターム (参考) 5H029 AJ03 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ03 CJ16

(54) 【発明の名称】 三電極を有するリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム源を持たない正極を用い、不可逆容量を解消するリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 正極 (17)、負極 (16)、そしてあらかじめリチウムを含んだリチウム極 (22) の三電極をもち、各電極間に絶縁・接続機能をもち、封口を行う前に、あらかじめリチウム極 (22) を負極 (16) に接続し、リチウム極 (22) から負極 (16) へリチウムイオンを移動させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極とともにあらかじめリチウムを含んだリチウム極の三電極を有し、各電極間の電気的絶縁・接続機能を備えていることを特徴とする三電極を有するリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 封口を行う前に、あらかじめリチウム極を負極に接続して放電させ、リチウム極から負極へリチウムイオンを移動させる請求項1のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 リチウム極から負極へリチウムイオンが移動した後に、絶縁・接続機能によりリチウム極と負極を絶縁するとともに、負極と正極とを接続し、負極から正極へリチウムイオンを移動させる請求項1または2のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 負極から正極にリチウムイオンが移動した後に、絶縁・接続機能により負極と正極を絶縁するとともに、正極とリチウム極とを接続し、正極からリチウム極へリチウムイオンを移動させる請求項3のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 絶縁・接続機能が、温度変化により操作される請求項1ないし4のいずれかのリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 正極または負極とリチウム極とが二重極である請求項1ないし5のいずれかのリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、三電極を有するリチウムイオン二次電池に関するものである。さらに詳しくはこの出願の発明は、ノートブック型パーソナルコンピュータ、CDプレーヤー、ペースメーカーなどの電気電子機器や医療機器等における高性能電池として有用な、放電容量の大きなリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 ノートブック型パーソナルコンピュータ、CDプレーヤー、ペースメーカーなどの電気電子機器や医療機器等においては軽量化やポータブル化が急速に進展し、それとともに、小型軽量で高性能な電池の開発が精力的に進められてきている。

【0003】 このような状況において、電池の中でも、リチウムイオン二次電池は、高い作動電圧と大容量をもつ電池として注目されており、多くの電気電子医療機器のバッテリーなどに利用されている。リチウムイオン二次電池では、一般的に正極材としては、リチウムとコバルトとの複合酸化物である LiCoO_2 や、リチウムとマンガンの複合酸化物である LiMn_2O_4 などが使用され、一方、負極材としては、黒鉛などに代表される炭素系材料が使用されている。

【0004】 そして、リチウムイオン二次電池において

は、正負両極活性物質の酸化還元をともないながら、リチウムイオンは充電により正極から負極に移動し、放電により負極から正極に移動する。この際、リチウムイオンは正極活性物質や負極活性物質へ挿入脱離する。しかしながら、従来のリチウムイオン二次電池の場合、実際には酸化還元反応において不可逆的な挿入脱離反応が起こるため、一部のリチウムイオンは負極活性物質中に捕捉されたままになったり、電解液と反応して消費されてしまうため、結果として、充電容量よりも放電容量が減少してしまうという問題がある。

【0005】 このような望ましくない現象は、リチウムイオン二次電池における不可逆容量と呼ばれており、大部分の不可逆容量は、初回の充電放電において生じることがわかっている。したがって、より高性能なリチウム電池を開発するためには、このような不可逆容量を解消することが必要となる。そのための方策としては、現在まで、大きく分けて2つの方法が提案されている。

【0006】 不可逆容量を解消するひとつの方法は、リチウムイオン二次電池をあらかじめ負極を充電した後に正極、セパレーターと組み合わせて電池筒に入れるリチウムイオン二次電池の製造方法である。しかしながら、この方法では、二次電池の負極の反応性が非常に高まり、危険性が増加してしまう。したがって、このような危険を伴う方法は、非常に限られた分野でしか用いることはできず、一般的な電気電子医療機器のための電池としては、利用することはできない。

【0007】 もうひとつの解消方法は、負極集電体に金属リチウムを接触させて負極内自己放電反応を起こして負極を充電する方法である。この方法においては、前述の方法のような危険性は回避することができものの、負極内自己放電反応が終了するまでに数週間という長い時間を必要とし、また、高温で放電反応を行わねばならないため電池内で不要な反応を引き起こし電池劣化などの副作用を招いてしまうという大きな問題点がある。

【0008】 さらにこのような負極内自己放電反応では、リチウムイオンが負極に均一に挿入せず品質の低下が指摘されている。また、この方法では、リチウム源を持たない正極を用いた場合に、多量のリチウムイオンを負極に挿入することは、その反応時間の点において、非常に困難である。

【0009】 そこで、この出願の発明は、以上の通りの従来の技術の欠点に鑑みてなされたものであり、不可逆容量を解消して、放電容量を大きくすることができ、しかも正極、負極のどちらにもリチウム源を持たない場合でも電池として機能することができ、正極、負極の選択性を増すとともに正極の製造におけるコスト低下を図ることのできる、新しいリチウムイオン二次電池を提供することを課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するために、正極および負極とともに、あらかじめリチウムを含んだリチウム極の三電極を有し、各電極間の電気的絶縁・接続機能を備えていることを特徴とする三電極を有するリチウムイオン二次電池（請求項1）を提供する。

【0011】また、この出願の発明は、封口を行う前に、あらかじめリチウム極を負極に接続して放電させ、リチウム極から負極へリチウムイオンを移動させるリチウムイオン二次電池（請求項2）や、リチウム極から負極へリチウムイオンが移動した後に、絶縁・接続機能によりリチウム極と負極を絶縁するとともに、負極と正極とを接続し、負極から正極へリチウムイオンを移動させるリチウムイオン二次電池（請求項3）、負極から正極にリチウムイオンが移動した後に、絶縁・接続機能により負極と正極を絶縁するとともに、正極とリチウム極とを接続し、正極からリチウム極へリチウムイオンを移動させるリチウムイオン二次電池（請求項4）、絶縁・接続機能が、温度変化により操作されるリチウムイオン二次電池（請求項5）、正極または負極とリチウム極とが二重極であるリチウムイオン二次電池（請求項6）をも提供する。

【0012】すなわち、この発明においては、正極と負極をもつ電池に、さらに三極目としてあらかじめリチウムを含んだリチウム極を配置し、このリチウム極と負極との間で電極反応をあらかじめ行わせることにより、不可逆容量分のリチウムイオンを負極に移動させ、初回の充電に生じる不可逆容量を解消するものである。したがってこの発明においては、正極活性物質にリチウム原子またはリチウムイオンをもたない場合でも、リチウム電極からリチウムイオンをあらかじめ負極に移動しておくことにより、短時間の反応で安全に副作用なく、初回の充電時における不可逆容量を解消したリチウムイオン二次電池の提供を可能とする。

【0013】さらに、この発明においては、初回の充電時だけではなく、初回の放電時における不可逆容量を解消するべく、リチウム極から負極へリチウムイオンが移動した後に、絶縁・接続機能によりリチウム極と負極を絶縁し、負極と正極とを接続し、負極から正極へリチウムイオンを移動させることにも特徴がある。

【0014】

【発明の実施の形態】この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。図面に沿って説明すると、まず、この発明の三電極を有するリチウムイオン二次電池は、例えば図1および図2に例示したものをひとつの態様として示すことができる。すなわち、この発明の三電極を有するリチウムイオン二次電池は、その概略として図1に例示したように、正極（2）端子、負極（3）端子およびリチウム極（1）端子の三電極からなる端子をもつものとす

ることができる。この例のリチウムイオン二次電池では、封口を行う前にあらかじめ負極（3）端子とリチウム極（1）端子とを接続して放電させて、リチウム極（1）内のリチウムをイオンとして負極に移動させ、放電終了後、封口を行うことにより不可逆容量が解消されたものとしている。

【0015】この発明において正極、負極、そしてリチウム極の各電極間に具備するものとしての絶縁・接続機能とは、例えば図2に示した内部構造を用いて説明することができる。図2は、負極（16）とリチウム極（22）とをあらかじめ接続させて、リチウムイオンをリチウム極（22）から負極（16）に移動させた後の電池内部状態を示したものであるが、絶縁・接続機能は、正極取り出し極（5）を配置し、その正極取り出し極（5）と、リチウム極端子（6）および正極端子（4）とをスイッチングするようにして構成することができる。

【0016】より具体的には、リチウム極端子（6）と正極取り出し極（5）の接触を絶ち、正極端子（4）を正極取り出し極（5）に接触させることにより、リチウム極と負極を絶縁し、かつ、負極と正極とを接続し、負極から正極へリチウムイオンを移動させることができるようにしている。このとき、リチウム極（22）において、リチウムイオンをすべて消費した場合、すなわち、リチウムイオンがすべて負極に移動している場合には、リチウム極端子（6）は、正極取り出し極（5）との接触を絶っても絶たなくてもよく、正極端子（4）のみを正極取り出し極（6）に接触させてもよい。

【0017】このような絶縁・接続機能は、温度上昇により形状が変化する物質を用いることができ、それは、温度差で物質の形状が変化するものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、形状記憶合金、形状記憶高分子、および特定の温度で融解する物質を利用することができる。このような物質の形状が変化する温度は、封口を行うときと絶縁機能を動作させる時の温度差があれば、特に限定されるものではない。

【0018】この発明においては、リチウム極（1）はマンドリル内や底面、さらに上面に配置することができる。そのリチウム電極は、リチウム金属やリチウムアルミニウムなどのリチウム合金のような容量が大きいものが望ましい。さらにこの発明においては、例えば、図3に例示したように、絶縁・接続機能として、温度操作により形状が変化する合金を用いたスイッチング素子（7）を用いて、リチウム極（22）と正極（17）とを絶縁または接続してもよい。

【0019】そのスイッチング素子（7）は例えば図4に示したものをを用いることができ、形状記憶合金（10）が弾びることにより、正極取り出し極端子（9）とリチウム極端子（11）とが接続し、結果として、正極端子（8）とリチウム極端子（11）とが接続する構

造としてもよい。また、この発明においては、例えば図5に例示したように、正極または負極とリチウム極とが二重極としてもよく、電池の上部円周部および下部が、それぞれ、正極端子(12)、リチウム極端子(13)および負極端子(14)からなるものとすることができ

る。
【0020】以下実施例を示し、さらに詳しく説明する。

【0021】

【実施例】実施例1

この発明の三電極を有するリチウムイオン二次電池を実際に製造し、その放電容量を測定した。まず、正極活物質である LiMn_2O_4 に導電剤としてアセチレンブラックを10wt%と、結着剤としてポリ4フッ化エチレン5wt%を加え、これをめもの乳鉢で十分に混練した。正極活物質42mgを含む正極合剤を錠剤成形機に入れ、 $0.5\text{トン}/\text{cm}^2$ で加圧して直径1cmの正極ペレットとした。

【0022】負極には天然黒鉛をもち、結着剤はEPDMを使用した。負極活物質19mgを含む負極合剤を $180\text{kg}/\text{cm}^2$ でステンレスメッシュに加圧して負極とした。また、リチウム源を含む極にはリチウム金属をステンレスメッシュに押しつけたものをを用いた。電解液には、電解質として LiPF_6 を1Mの濃度になるように調整したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートをそれぞれ体積比1:2で混合してなる溶液を用い、三電極式セルに接触しないように各々を配置した。

【0023】負極とリチウム極に電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で両極間の電圧が0.1Vになるまで放電した。その後、リチウム極と負極とは絶縁し、正極と負極との間で充電放電させて、放電容量の変化を測定した。1サイクル目に $129\text{mAh}/\text{g}$ の完全放電容量を示した。これは金属リチウム過剰負極を用いた放電容量と同じであった。

【0024】一方、従来のリチウム電池を用いた比較として、リチウム電極を導入しなかった負極と正極とを充電放電させた結果、放電容量は $106\text{mAh}/\text{g}$ であった。以上のように、封口を行う前にあらかじめリチウム極を負極に接続し放電させて、リチウム極から負極へリチウムイオンを移動させることにより、不可逆容量が大幅に解消できた。

実施例2

図6に示したように、実施例1と同様に作製した正極(17)と負極(16)、リチウム極(22)、セパレーター(18)、プラスチック管(19)、および、正極用形状記憶合金(21)を、外径20mm、高さ3.2mmのコイン型セルに配置し、電解液を注入後コイン型セルをかきめて、負極端子(15)、正極端子(15)、正極端子(20)、リチウム極端子からなる二次電池を作製した。

【0025】負極(16)と正極(17)に電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で両極間の電圧が0.1Vになるまで放電した。その後、温度を 50°C にして20分放置した。その後、正極(17)と負極(16)の間で充電放電をして放電容量を測定した。その結果、1サイクル目に $129\text{mAh}/\text{g}$ の完全放電容量を示した。

【0026】

【発明の効果】以上詳しく説明したように、この出願の発明により、リチウム極から負極に電気化学的にリチウムイオンを移動させることができるため、不可逆容量を解消するリチウムイオン二次電池を可能とする。そして、不可逆容量が解消できるとともに負極活物質の選択肢が広がり、さらに、リチウム源を持たない正極の使用も可能になり、正極活物質の選択肢が広がり、リチウムイオン二次電池の高性能化が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の二次電池の構成を例示した外観図である。

【図2】この発明における絶縁・接続機能を示した断面図である。

【図3】スイッチング素子を用いた絶縁・接続機能を例示した断面図である。

【図4】形状記憶合金によるスイッチング素子を例示した断面図である。

【図5】この発明の二次電池を例示した外観図である。

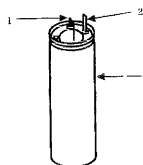
【図6】この発明の実施例として、試験用のコイン型電池を例示した断面図である。

【符号の説明】

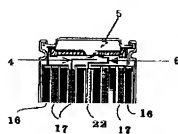
- 1 リチウム極
- 2 正極
- 3 負極
- 4 正極端子
- 5 正極用取り出し極
- 6 リチウム極
- 7 スwitching素子
- 8 正極端子
- 9 正極用取り出し極端子
- 10 形状記憶合金
- 11 リチウム極端子
- 12 正極端子
- 13 リチウム源を含む端子
- 14 負極端子
- 15 負極端子
- 16 負極
- 17 正極
- 18 セパレーター
- 19 プラスチック管
- 20 正極端子
- 21 正極用形状記憶合金
- 22 リチウム極

23 金属リチウム用形状記憶合金

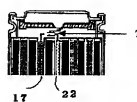
【図1】



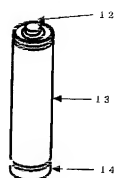
【図2】



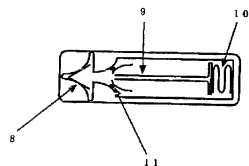
【図3】



【図5】



【図4】



【図6】

